

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 F 110/02**

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DT 26 08 863 A 1**

⑪

## **Offenlegungsschrift 26 08 863**

⑫

Aktenzeichen: P 26 08 863.1

⑬

Anmeldetag: 4. 3. 76

⑭

Offenlegungstag: 8. 9. 77

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

—

⑮

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen

⑯

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑰

Erfinder: Sinn, Hansjörg, Prof. Dr., 2000 Norderstedt; Mottweiler, Renke, Dr.; Andresen, Arne; 2000 Hamburg; Cordes, Hans-Günther, Dipl.-Chem., 2084 Rellingen; Herwig, Jens, 2000 Hamburg; Kaminsky, Walter, Dr., 2000 Schenefeld; Merck, Alexander; Vollmer, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Pein, Joachim, Dipl.-Chem.; 2000 Hamburg

**DT 26 08 863 A 1**

O.Z. 31 881

2608863

Patentanspruch

Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen durch Polymerisation von Äthylen bei Temperaturen im Bereich von -80 bis 120°C mittels eines Ziegler-Katalysatorsystems aus

(1) einer Titan enthaltenden Verbindung sowie

(2) einer Aluminium enthaltenden Verbindung,

dadurch gekennzeichnet, daß eingesetzt wird ein Katalysator-  
system aus

(1) einem Bis(cyclopentadienyl)titan-dialkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe,

(2) einem Aluminiumtrialkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe sowie

(3) Wasser

mit den Maßgaben, daß das Molverhältnis (1) : (2) im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 10<sup>5</sup> und das Molverhältnis (2) : (3) im Bereich von 6 : 1 bis 6 : < 9 liegt.

BASF Aktiengesellschaft

JW  
3.3.76

709836 / 0315

ORIGINAL INSPECTED

BASF Aktiengesellschaft

2608863

Unser Zeichen: O.Z. 31 881 HWz/Ja

6700 Ludwigshafen, 3.3.1976

-2-

Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen durch Polymerisation von Äthylen bei Temperaturen im Bereich von -80 bis 120°C mittels eines Ziegler-Katalysatorsystems aus

- (1) einer Titan enthaltenden Verbindung sowie
- (2) einer Aluminium enthaltenden Verbindung.

Solche Verfahren sind in etlichen Varianten bekannt, wobei jeweils die eingesetzte Titan enthaltende Verbindung (1) von besonderer chemischer und/oder chemisch-physikalischer Art ist.

Die Modifikationen in der Art der Titan enthaltenden Verbindung (1) werden vorgenommen, um bestimmte Ziele zu erreichen, z.B. die folgenden:

- (a) Katalysatorsysteme, die eine erhöhte Ausbeute an Polymerisat zu liefern vermögen, nämlich
  - (a<sub>1</sub>) Katalysatorsysteme mit einer erhöhten Produktivität, d.h. Systeme, bei denen die Menge an gebildetem Polymerisat pro Gewichtseinheit Titan enthaltender Verbindungen (1) erhöht ist bzw.
  - (a<sub>2</sub>) Katalysatorsysteme mit einer erhöhten Aktivität, d.h. Systeme, bei denen die Menge an gebildetem Polymerisat pro Gewichtseinheit Titan enthaltender Verbindung (1) und pro Zeiteinheit erhöht ist.

92/76

- 2 -

709836/0315

- (b) Katalysatorsysteme, durch die weniger bzw. kein Halogen in das Polymerisat eingebracht wird; - was zu erreichen ist, indem
  - (b<sub>1</sub>) die Ausbeute gemäß (a) gesteigert wird und/oder
  - (b<sub>2</sub>) Titan enthaltende Verbindungen (1) eingesetzt werden, die möglichst wenig bzw. kein Halogen enthalten.
- (c) Katalysatorsysteme, die ihre positiven Wirkungen auch bei relativ niederen Temperaturen entfalten; - was z.B. für Trockenphasenpolymerisationen von Bedeutung sein kann.
- (d) Katalysatorsysteme, durch welche die morphologischen Eigenschaften der Polymerivate in bestimmter Weise beeinflußt werden, etwa im Sinne einer einheitlichen Korngröße und/oder eines hohen Schüttgewichtes; - was z.B. für die technologische Beherrschung der Polymerisationssysteme, die Aufarbeitung der Polymerivate und/oder die Verarbeitbarkeit der Polymerivate von Bedeutung sein kann.
- (e) Katalysatorsysteme, die einfach und sicher herzustellen und gut handzuhaben sind; - z.B. solche, die sich in (inerten) Kohlenwasserstoff-Hilfsmedien zubereiten lassen.
- (f) Katalysatorsysteme, die es ermöglichen, bei Polymerisationen unter Einwirkung von Molekulargewichtsreglern, wie Wasserstoff, mit relativ geringen Mengen an Regler auszukommen; - was z.B. für die Thermodynamik der Verfahrensführung von Bedeutung sein kann.
- (g) Katalysatorsysteme, die auf spezielle Polymerisationsverfahren zugeschnitten sind; etwa solche, die z.B. entweder auf die spezifischen Besonderheiten der Suspensionspolymerisation oder auf die spezifischen Besonderheiten der Trockenphasenpolymerisation abgestimmt sind.

Nach den bisherigen Erfahrungen gibt es unter den mannigfachen Zielen etliche Ziele, die man durch Modifikationen in der Art der Titan enthaltenden Verbindung (1) nur dann erreichen kann, wenn man andere Ziele zurücksetzt.

Unter diesen Gegebenheiten ist man im allgemeinen bestrebt, solche Modifikationen zu finden, mit denen man nicht nur die gesteckten Ziele erreicht, sondern auch andere erwünschte Ziele möglichst wenig zurücksetzen muß.

In diesem Rahmen liegt auch die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung: Eine neue Art von Titan enthaltenden Verbindungen (1) aufzuzeigen, mit denen man gegenüber bekannten Titan enthaltenden Verbindungen (1) - unter vergleichbarer Zielsetzung - bessere Ergebnisse erreichen kann.

Insbesondere war es eine Aufgabenstellung zur vorliegenden Erfindung, eine neue Art von Titan enthaltenden Verbindungen (1) aufzuzeigen, die einerseits kein Halogen in das Polymerisat einbringt und andererseits erlaubt, durch einfache Maßnahmen das Molekulargewicht des Polymerisats über sehr weite Bereiche zu steuern.

Es wurde gefunden, daß die gestellte Aufgabe gelöst werden kann, wenn bei dem eingangs definierten Verfahren eingesetzt werden

als Titan enthaltende Verbindung (1) ein Bis(cyclopentadienyl)-titan-dialkyl,

als Aluminium enthaltende Verbindung (2) ein Aluminiumtrialkyl sowie

als eine weitere Komponente Wasser.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen durch Polymerisation von Äthylen bei Temperaturen im Bereich von -80 bis 120, insbesondere 0 bis 100°C mittels eines Ziegler-Katalysatorsystems aus

- 5 -

- (1) einer Titan enthaltenden Verbindung sowie
- (2) einer Aluminium enthaltenden Verbindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet,  
daß eingesetzt wird ein Katalysatorsystem aus

- (1) einem Bis(cyclopentadienyl)titan-dialkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe,
- (2) einem Aluminiumtrialkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe sowie
- (3) Wasser

mit den Maßgaben, daß das Molverhältnis (1) : (2) im Bereich von 1 : 1 bis 1 :  $10^5$ , insbesondere 1 : 2 bis 1 : 50 und das Molverhältnis (2) : (3) im Bereich von 6 : 1 bis 6 : < 9, insbesondere 3 : 1 bis 1 : 1 liegt.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß mit der eingesetzten Titan enthaltenden Verbindung (1) kein Halogen in die Polymerisate eingebracht wird. Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens ist, daß es erlaubt, über die relative Menge des mit eingesetzten Wassers das Molekulargewicht der Polymerisate zu regeln, wobei steigende relative Mengen an Wasser zu sinkenden Molekulargewichten und zugleich zu stark steigenden Reaktionsgeschwindigkeiten führen et vice versa. Diesem Vorteil noch dominierend überlagert ist, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Molekulargewicht der entstehenden Polymerisate nicht nur über sehr weite Bereiche, sondern auch in einfacherster Weise durch die Wahl der Polymerisationstemperatur eingestellt werden kann: Steigende Polymerisationstemperaturen führen zu sinkenden Molekulargewichten, sinkende Polymerisationstemperaturen zu steigenden Molekulargewichten. Dieser Effekt geht so weit, daß nach dem neuen Verfahren - bei relativ hohen Temperaturen - flüssige Oligome bis - bei relativ niederen Temperaturen - hochmolekulare Kunststoffe entstehen.

Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren ist im übrigen zu bemerken, daß seine Besonderheit im eigentlichen in der eingesetzten neuen Titan enthaltenden Katalysatorkomponente (1) sowie der Mitverwendung des Wassers (3) liegt.

Unter Beachtung dieser Besonderheit kann das Verfahren ansonsten in praktisch allen einschlägig üblichen technologischen Ausgestaltungen durchgeführt werden, etwa als diskontinuierliches, taktweises oder kontinuierliches Verfahren, sei es z.B. als Suspensions-Polymerisationsverfahren, Lösungs-Polymerisationsverfahren oder Trockenphasen-Polymerisationsverfahren; - wobei es allerdings im letztgenannten Fall die größten Vorteile bringt. Die erwähnten technologischen Ausgestaltungen - mit anderen Worten: die technologischen Varianten der Polymerisation von Olefinen nach Ziegler - sind aus der Literatur und Praxis wohlbekannt, so daß sich nähere Ausführungen zu ihnen erübrigen. Zu bemerken ist allenfalls noch, daß bei dem neuen Verfahren der bei der Polymerisation herrschende Druck des monomeren Äthylens an sich nicht kritisch ist, aber aus ökonomischen Gründen im allgemeinen zweckmäßigerweise im Bereich von 1 bis 10 bar liegen sollte.

Das Zusammenstellen des erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorsystems kann in einschlägig üblicher Weise erfolgen, z.B. durch einfaches Zusammenbringen seiner Komponenten innerhalb oder außerhalb des Polymerisationsraumes. Wie sich gezeigt hat, ist es jedoch im allgemeinen von Vorteil, zunächst die Aluminium enthaltende Verbindung (2) mit dem Wasser zu vereinigen - vorteilhafterweise in einem inerten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel - , einige Zeit "reifen" zu lassen (etwa 10 Sekunden bis 60 Minuten bei Raumtemperatur) und dann gemeinsam mit der Titan enthaltenden Verbindung (1) zur Polymerisation einzusetzen.

Was die stoffliche Seite des neuen Katalysatorsystems betrifft, so ist noch das Folgende zu bemerken:

- 6 -  
Als Bis(cyclopentadienyl)titan-dialkyl eignet sich vornehmlich das Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl.

Als Aluminiumtrialkyle eignen sich die bei Ziegler-Katalysator-systemen üblichen, z.B. Aluminiumtrimethyl, Aluminiumtriäthyl, Aluminiumtriisobutyl.

#### Beispiel 1

In einem stopfbuchslosen 1 l-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol bei 21°C 0,00025 Mol Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl, 0,0052 Mol Trimethylaluminium und 0,0026 Mol Wasser gegeben. Anschließend wurden 7 bar Äthylen aufgepresst. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyäthylen abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 14,4 g

Molekulargewicht: 200 000 g/Mol.

#### Vergleichsversuch

In einem stopfbuchslosen 1 l-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol bei 21°C 0,00025 Mol Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl und 0,0052 Mol Trimethylaluminium gegeben. Anschließend wurden 7 bar Äthylen aufgepreßt und ständig nachgeregelt. Nach 112 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyäthylen abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 11,2 g

Molekulargewicht: 3 800 000 g/Mol.

#### Beispiel 2

In einen stopfbuchslosen 1 l-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol bei 21°C 0,0026 Mol Wasser und 0,0052 Mol Trimethyl-

aluminium gegeben. Nach 40 Minuten wurden 0,000125 Mol Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl hinzugefügt und 7 bar Äthylen (polymerisation grade) aufgepreßt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyäthylen abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 15,3 g

Molekulargewicht: 208 000 g/Mol.

### Beispiel 3

In einen stopfbuchslosen 1 l-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol 0,0052 Mol Trimethylaluminium und 0,0026 Mol Wasser gegeben. Nach 40 Minuten wurden dann 0,000125 Mol Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl hinzugefügt, auf 50°C thermostasiert und 7 bar Äthylen (polymerisation grade) aufgepresst. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyäthylen abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 19,25 g

Molekulargewicht: 90 000 g/Mol.

### Beispiel 4

In einem stopfbuchslosen 1 l-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen 350 ml Toluol, 0,00126 Mol Trimethylaluminium und 0,0004 Mol Wasser vereinigt. Die Lösung wurde auf +5°C gekühlt und mit Äthylen (polymerisation grade) bei 8 bar gesättigt. Nach 30 Minuten wurden  $3,7 \cdot 10^{-7}$  Mol Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl hinzugefügt. Nach 490 Minuten wurden 4,4 g Polyäthylen erhalten, entspr. einer Aktivität von 420 000 Mol PA/Mol Ti.